ÜBER
AMMONIUMBASEN VON AZINEN
UND
EINIGE DERIVATE DES β PHENYL αβ NAPHTYLENDIAMINS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE,

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ERLANGEN

VON

ERNST FRANCK

AUS

FREIBURG IM BREISGAU.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1893.

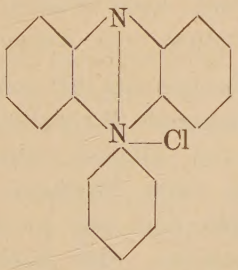
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0126

Ueber Ammoniumbasen von Azinen.

Obgleich die Safraninfarbstoffe für die Technik nicht mehr von grosser Bedeutung sind und vielleicht in Bälde durch die ihnen nahestehenden Induline oder ähnliche Körper verdrängt werden dürften, zumal seitdem durch O. Fischer und E. Hepp die Constitution der Induline aufgeklärt und die Farbenscala derselben um eine grosse Zahl prächtig fluorescirender Nuancen vermehrt worden ist, so beanspruchen dieselben immer noch hohes theoretisches Interesse.

Die eingehenden Forschungen von Witt, Nietzki und Bernthsen stellten zwar fest, dass die Safranine wahrscheinlich Diamidoderivate des Phenylphenazoniumchlorids, dem nach Witt[1]) folgende Formel zukommt,



sind, doch ist dasselbe bis jetzt nicht dargestellt worden. Die Versuche von Nietzki[2]) durch vollständige Entamidirung des Phenosafranins zu demselben zu gelangen,

[1]) Ber. der chem. Ges. XX. 1183.
[2]) Ber. der chem. Ges. XX, 1590.

hatten kein endgültiges Resultat ergeben und sind seitdem weitere Untersuchungen in dieser Sache nicht veröffentlicht worden.

Gleiche Schwierigkeiten stellten sich der Darstellung der freien Ammoniumbasen der Safranine oder ihnen analog constituirter Körper entgegen. Nachfolgend seien einige dieser bis jetzt bekannten Verbindungen aufgeführt, während im experimentellen Theil vorliegender Arbeit weitere Repräsentanten dieser Körperklasse beschrieben sind.

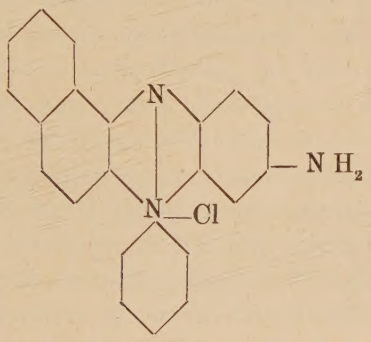
Aus dem einfachsten Safranin, dem Diamidophenylphenazoniumchlorid hatte schon A. W. Hofmann[1]) durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd eine in rothen Blättchen krystallisirende Base erhalten, die von dem hartnäckig anhaftenden Silbergehalt zu befreien ihm jedoch nicht gelang. Erst lange Zeit nachher nahmen Nietzki und Otto[2]) diese Versuche wieder auf. Indem sie das Chlorid der Base in das Sulfat überführten und die wässrige Lösung des letzteren mit Bariumhydroxyd behandelten, resultirte eine tief-roth gefärbte Flüssigkeit, die sich jedoch beim Kochen unter Schmierebildung und Entbindung von Ammoniakgas zersetzte.

Aus der im Vacuum bei 40° concentrirten Lösung erhielten sie goldglänzende Krystallblättchen, die sich leicht in Aether und Alkohol, aber nur schwer in Wasser lösten und beim Trocknen bei 150° Wasser verloren, zu gleicher Zeit sich in eine braune Masse verwandelnd. Versuche, den Körper aus heissem Wasser umzukrystallisiren, bewirkten ebenfalls Zersetzung.

Das eine Amidogruppe weniger enthaltende Amido-

[1]) Ber. der chem. Ges. V. 529.
[2]) Ber. der chem. Ges. XXI, 1600.

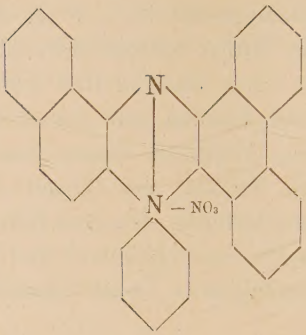
phenylnaphtophenazoniumhydroxyd ist von demselben Forscher aus dem Nitrat mittelst Aetzkali abgeschieden worden, in Form eines blauvioletten Niederschlags, der sich in Aether und Alkohol mit derselben Farbe ohne Fluorescenz löste. Analysen dieser Base liegen nicht vor; doch giebt Nietzhi auf Grund derjenigen des Nitrats, sowie der Synthese, des dem Nitrat entsprechenden Chlorids aus Chinondichlorimid und Phenyl β naphtylamin, letzterem folgende Constitutionsformel:



Das erste, keine Seitengruppen enthaltende wirkliche Analogon des hypothetischen Phenylphenazoniumhydroxyds verdanken wir Witt[1]). Beim Kochen von Phenanthrenchinon mit β Phenyl $\alpha\beta$ naphtylendiamin in Eisessiglösung erhielt er ein gelb gefärbtes Zwischenprodukt, das bei der Behandlung mit concentrirten Mineralsäuren sich in das betreffende Salz der Ammoniumbase verwandelte. Unter diesen Salzen zeichnet sich das Nitrat durch geringe Löslichkeit aus. Es krystallisirt in rothgelben, grün schillernden kurzen Prismen oder feinen Nadeln. Denselben kommt folgende Formel zu:

---

[1]) Ber. der chem. Ges. XX, 1183.

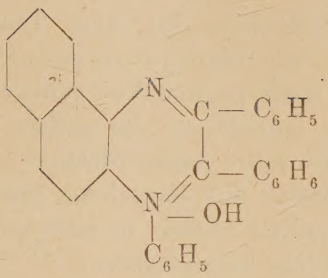


Der Versuch, daraus die freie Base zu gewinnen, scheiterte an der Zersetzlichkeit dieses Körpers, der sich zwar aus der mit Aetzalkalien versetzten Lösung mittelst Aether ausschütteln liess, ohne aber sich in krystallisirter Form daraus abzuscheiden.

Von O. Fischer[1]) ist später eine Gruppe neuer den Hydro-Chinoxalinen zuzuzählender Basen entdeckt worden, deren Synthese aus α Ketonalkoholen und Orthodiaminen ähnlich der oben genannten Witt'schen verläuft. Diese meist gelb-grün fluorescirenden Körper unterscheiden sich von den ihnen ähnlichen Ammoniumbasen, in welche sie sich durch Oxydationsmittel überführen lassen, sehr deutlich durch die rothe Farbe ihrer mit concentrirten Mineralsäuren sich bildenden Salze, sowie die geringere Beständigkeit der letzteren.

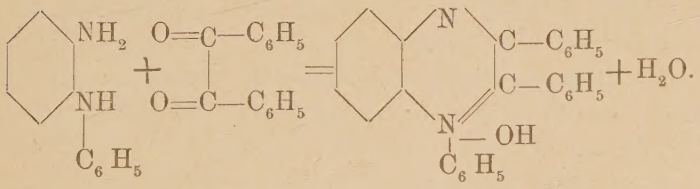
Das zu dieser Gruppe gehörige N. Phenyldiphenyl α β naphtohydrochinoxalin, synthetisch aus Benzoin und β Phenyl α β naphtylendiamin gewonnen, wurde von O. Fischer und Busch[2]) in salzsaurer Lösung durch Eisenchlorid oxydirt und aus dem hierbei sich bildenden Eisendoppelsalze die freie Base mittelst Aetzalkalien abgeschieden. Dieselbe besitzt folgende Constitution:

[1]) Ber. der chem. Ges. XXIV, 1239.
[2]) Ber. der chem. Ges. XXIV, 1870.



und stimmt in allen Eigenschaften mit den vorhergenannten Ammoniumbasen überein; so bezüglich der gelb-grünen Fluorescenz der festen Krystalle, wie der schon beim Erwärmen, lange vor dem Schmelzen eintretenden Zersetzung.

Zu denselben Körpern gelangten Kehrmann und Messinger[1]) auf direktem Wege, indem sie Orthodiketone auf primär-secundäre Orthodiamine einwirken liessen, eine der Witt'schen Synthese ganz analoge Reaktion. Als Beispiel sei hier die Bildung des N. Phenyldiphenylaethophenazoniumhydroxyds aus Benzil und o. Amidodiphenylamin durch eine Gleichung veranschaulicht.



Eine dritte Darstellungsmethode solcher Ammoniumbasen von Azinen und Chinoxalinen ist in einer der oben genannten Arbeit von Fischer und Busch beigefügten Notiz[2]) kurz erwähnt. Dieselben theilten darin mit, dass sie beim Erhitzen von Naphtophenazin mit

[1]) Ber. der chem. Ges. XXIV, 1239.

[2]) Ber. der chem. Ges. XXIV, 1870.

Jodmethyl im Druckrohr bei einer Temperatur von 140—150° braun-rothe Blätter einer Jodalkylverbindung erhielten. Durch Kalilauge und Natronlauge, schwieriger durch Ammoniak, wurden aus der gelben, grün fluorescirenden Lösung roth-gelbe Flocken abgeschieden, welche sich in Aether und Benzol mit bräunlich-grüner Fluorescenz lösten und hieraus in roth-gelben, flachen Prismen oder Nadeln krystallisirten.

Zum Schluss äusserten sie die Ansicht, dass auch andere Azine, wie Phenazin und Naphtazin sich in gleicher Weise verhalten dürften.

Herr Professor Dr. Otto Fischer hatte die Güte, die nähere Untersuchung der obigen Verbindung, sowie die Ausdehnung dieser Reaktion auf letztgenannte Azine, mir zu übertragen.

Das zu den nachfolgend beschriebenen Versuchen nöthige Phenazin wurde nach der von Merz[1]) gegebenen Vorschrift dargestellt. Nach diesem Autor werden äquimolekuläre Mengen von Brenzkatechin und o.Phenylendiamin 50 Stunden lang im Druckrohr auf 200—210° erhitzt. Hierbei bildet sich zuerst Hydrophenazin in weissen, blättrigen Massen, aus denen alsdann durch Sublimation Phenazin in langen, gelben Krystallnadeln gewonnen wird.

In Anbetracht des hohen Preises von Brenzkatechin hatte Merz den Vorschlag gemacht, dasselbe durch das weit niederer im Preise stehende Guajacol zu ersetzen, doch hatten die in dieser Hinsicht von mir ausgeführten Versuche ein negatives Ergebniss und seien darum hier nur kurz erwähnt.

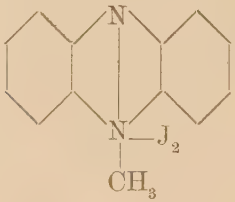
1. Aequivalente Mengen *o*. Phenylendiamin und Guajacol wurden im Einschlussrohr während 24 Stunden auf 215° erhitzt. Der schwach roth gefärbte Röhreninhalt zeigte sich nach dem Oeffnen aus dem unveränderten Gemisch bestehend und wurde desshalb beim zweiten Male die Temperatur auf 300° gehalten, was die Bildung schmieriger, harziger Produkte zur Folge hatte, von deren weiterer Verarbeitung Abstand genommen wurde.

2. Bei Anwendung von Kaliumbisulfat als Condensationsmittel und einer Digestionsdauer von mehreren Stunden bei 170° entstand eine blau gefärbte harte Masse, die sich zum Theil in Wasser löste, während der davon abfiltrirte Rückstand leicht von Alkohol mit violettrother Farbe aufgenommen wurde.

[1]) Ber. der chem. Ges. XIX, 726.

3. Ein unter gleichen Bedingungen mit Chlorzink ausgeführter Versuch gab zwar eine nur schwach gefärbte Masse, deren bräunliche Lösung in Wasser, beim Eindampfen kurze sternförmig gruppirte Nadeln einer zinkhaltigen Verbindung abschied; doch konnte aus denselben nach Behandlung mit Natronlauge und Aether nur eine dunkelgefärbte schmierige Masse erhalten werden, die bei der Sublimation minimale Mengen eines aus gelben Flocken bestehenden Anfluges lieferte.

Methylphenazoniumperjodid.



Werden gleiche Theile Phenazin und Jodmethyl mit der dreifachen Menge Methylalkohol im Einschlussrohr bei Wasserbadtemperatur digerirt, so färbt sich die Lösung schon anfangs dunkelgrün und beim Erkalten scheiden sich grüne glänzende Krystallflitter ab, gemischt mit den langen, gelben Nadeln des noch unveränderten Phenazins. Nach sechsstündiger Einwirkung ist keine Zunahme des grünen Reaktionsproduktes mehr wahrzunehmen. Dasselbe wird nach dem Oeffnen der Röhren auf ein Filter gespült, mit wenig Alkohol abgewaschen und zur vollständigen Entfernung etwa noch beigemengten Phenazins im Soxlethschen Extraktionsapparat mit Aether behandelt. Da bei länger andauernder Extraktion ein Verlust an Jod stattfindet, so darf dieselbe nicht zu weit gehen.

Verschiedene Versuche durch Abänderung der Mengenverhältnisse zwischen Jodmethyl und Methyl-Alkohol bessere Ausbeute zu erzielen, führten zu keinem günstigeren Resultat; im Gegentheil bewirkte die Verringerung der Alkoholmenge, sowie eine längere Dauer der Digestion, die Bildung schwarzer, harziger Massen.

Die in Lösung schön grünglänzenden Blättchen des Jodmethylats zeigen nach der zum Zweck der Reinigung mit denselben vorgenommenen Behandlung nicht mehr das glänzende Aussehen, sondern bilden nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein dunkles, schwach grünliches Pulver, dass sich leicht in Alkohol mit dunkelgrüner Farbe und gelber Fluorescenz löst.

Beim Erhitzen schmilzt der Körper bei ungefähr 200°, nachdem schon vorher Erweichen eingetreten, unter Zersetzung, indem er sich stark aufbläht und zuletzt nach weiterem Steigen der Temperatur gegen 220° Joddämpfe ausstösst.

Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz (nach Carius) 0,2190 gaben 0,2330 Ag J = 0,1264 J.

Berechnet für: $C_{18} H_{11} N_2 J_2$	gefunden:
56,57%	56,48%.

Eine zwei Moleküle Jodmethyl enthaltende Verbindung, deren Existenzmöglichkeit nicht ausgeschlossen schien, würde blos 54,7% Jod erfordert haben, wesshalb nach obigem Analysenbefund die Perjodid-Formel aufgestellt wurde. Auf welchen Ursachen die Entstehung freier Jods beruht, muss noch als eine offene Frage betrachtet werden. Das wirklich locker gebundenes Jod in dem neuen Körper vorhanden ist, geht aus seinem Verhalten gegenüber einer alkoholischen Lösung von Kaliumcarbonat hervor, beim Erwärmen mit derselben erhält man einen deutlichen Geruch nach

Jodoform; ferner spricht dafür das Auftreten von Joddämpfen beim Erhitzen auf 220°, beides Eigenschaften, die wohl an dem nachfolgend beschriebenen Aethylphenazoniumperjodid, nicht aber an den Jodalkylverbindungen des Naphtophenazins und Naphtazins beobachtet werden konnten.

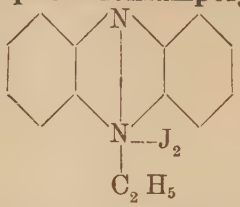
Die Unbeständigkeit dieser Verbindung ist so gross, dass sie sich schon beim Erwärmen in alkoholischer Lösung nach kurzer Zeit vollkommen zersetzt. Indem man vorsichtig zu der noch heissen Flüssigkeit etwas Wasser gibt, gelingt es, das zurückgebildete Phenazin in feinen, hellgelben Nadeln zu erhalten, deren Indentität sowohl durch den bei 171° liegenden Schmelzpunkt, wie die beim Zerreiben mit concentrirter Schwefelsäure eintretende Rothfärbung in genügender Weise festgestellt wurde.

Methylphenazoniumhydroxyd.

Um diese dem Jodid des Methylphenazoniums entsprechende freie Base zu gewinnen, wurde der kalt bereiteten alkoholischen Lösung tropfenweise Natronlauge zugeführt. Die tief-rothe Lösung, welche sich bildet, zersetzt sich sofort wieder und feine, farblose Krystallflitter treten in derselben auf, bis die Färbung fast vollständig verschwunden ist. Frisch gefälltes Silberoxyd erwies sich zur Umsetzung nicht geeignet.

Leider gelang es auch bei Wiederholung dieser Versuche nicht, den rothen Körper in fester Form abzuscheiden, da auch die mittelst Benzol oder Aether hergestellten Lösungen, selbst beim Verdunsten im Vacuum, nur stellenweise noch rothgefärbte Krusten hinterliessen, welche, wie sich herausstellte, aus Phenazin bestanden.

Aethylphenazoniumperjodid.



Dasselbe wird aus gleichen Theilen Phenazin und Jodaethyl, mit der doppelten Menge absoluten Alkohol im Druckrohre eingeschlossen, während 3—4 stündiger Digestion gebildet. Die weitere Behandlung des Reaktionsproduktes geschieht in der schon früher bei der Darstellung des Jodmethylates beschriebenen Weise. Auch hier blieb die Ausbeute nur eine geringe. In seinem Aussehen unterscheidet sich der Körper nicht von der entsprechenden Methylverbindung und stellt wie diese ein dunkles, schwachgrünglänzendes Pulver dar, das ziemlich leicht von Alkohol mit dunkelgrüner Farbe aufgenommen wird. Beim Erhitzen beginnt schon bei 190° die Substanz zu erweichen und schmilzt einige Grade höher unter starkem Aufblähen zu einem braunen Theer, zuletzt über 200° Joddämpfe ausstossend.

Zinn und Salzsäure bewirken vollständige Entfärbung der grünen alkoholischen Lösung, doch erscheint nach kurzer Zeit die ursprüngliche Färbung wieder, von den obersten Schichten der Flüssigkeit sich allmählich nach unten verbreitend.

Die nach Carius ausgeführte Jodbestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Körpers gab folgende Zahlen: 0,1991 Substanz gaben 0,2011 Ag J = 0,1086 J.

Berechnet für: $C_{14} H_{13} N_2 J_2$	gefunden:
54,85%	54,54%.

In einem Falle wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, dessen Analyse einen noch höheren, für ein Trijodid stimmenden Jodgehalt, ergab.

Aethylphenazoniumhydroxyd.

Zur Abscheidung desselben aus dem Perjodid wurde genau das schon bei der Darstellung der Methylbase innegehaltene Verfahren angewendet, ohne dass es jedoch gelingen wollte, ein besseres Resultat wie oben zu erzielen. Die ebenfalls schön roth gefärbten Lösungen in Aether, Chloroform, Benzol zeigten die gleiche Unbeständigkeit, wie die des Methylphenazoniumhydroxyds. Da die aus den beinahe entfärbten Verdampfungsrückständen durch Umkrystallisiren erhaltenen Nadeln von den aus der ursprünglichen alkoholischen Flüssigkeit sich abscheidenden Krystallblättchen auffällig differirten, letztere bildeten auf dem Filter einen silberweissen Ueberzug, so lag die Vermuthung nahe, dass diese Blättchen vielleicht ein von dem Phenazin verschiedenes Zwischenprodukt seien, was die Verbrennungsanalyse auch bestätigte.

0,1768 der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben:

$$0{,}5156\ CO_2 = 0{,}1406\ C$$
$$\text{und } 0{,}0833\ H_2O = 0{,}00925\ H.$$

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2$ (Hydrophenazin)		Gefunden:
C	79,12%	79,52%
H	5,49%	5,23%

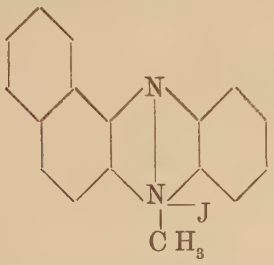
Die ein Plus an Kohlenstoff und Minus an Wasserstoff zeigenden Zahlenresultate finden ausreichende Erklärung durch einen beim Waschen und Trocknen eingetretenen Wasserstoffverlust des Hydrophenazins.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die ursprüngliche rothe Lösung tritt zuerst ein Farbenumschlag von Roth in Gelb, dann in Grün ein, bis zuletzt die ganze Flüssigkeit zu einem dunkelgrünen Krystallbrei erstarrt. Unter dem Mikroskop zeigte sich

derselbe aus feinem, grünen Nadeln bestehend, untermischt mit wenig gelben Flocken. Der Schmelzpunkt des durch Waschen mit wenig Alkohol und Wasser gereinigten, lufttrocknen Körpers lag bei 205°. Aetzalkalien gaben mit der schwach gelb fluorescirenden Lösung wieder eine rothe Färbung. Eine längere Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrte Substanzprobe zeigte diese Erscheinung nicht mehr.

Einen ebenfalls dunkelgrünen Krystallbrei erhält man bei der Reduktion des Phenazins in alkoholischer Lösung mit Zinn und überschüssiger Salzsäure. Aetzalkalien erzeugen mit demselben, zum Unterschied von dem Chlorid der Ammoniumbase, keine Rothfärbung.

Methylnaphtophenazoniumjodid.



Das als Ausgangsmaterial dienende $\alpha\beta$ Naphtophenazin wurde nach Zinke und Lawson durch Spaltung des Benzolazo β phenylnaphtylamin mit Salzsäure in Eisessiglösung erhalten, eine Reaktion, die sehr glatt und schnell verläuft. Lässt man gleiche Theile Naphtophenazin, Jodmethyl und Holzgeist im Einschlussrohr zehn Stunden lang bei einer Temperatur von 130° aufeinander einwirken, so erhält man das Jodmethylat der Base in feinen braun-rothen Nadeln, welche theils lose in der braungefärbten Flüssigkeit schwimmen, theils zu einer locker verbundenen Masse vereinigt sind. Zwecks

Entfernung der noch nach Jodmethyl riechenden Mutterlauge wird das Reaktionsprodukt auf ein Filter gegossen und nacheinander mit Alkohol und Aether behandelt. Das in dem Filtrat noch enthaltene unveränderte Naphtophenazin kann nach dem Eindampfen und Umkrystallisiren aus wenig kochendem Alkohol wieder Verwendung finden. Nicht in allen Fällen gelingt es, ein gut krystallisirtes Produkt zu erhalten und scheint die Beschaffenheit des verwendeten Methylalkohols hierbei eine Rolle zu spielen, dessen Wassergehalt wahrscheinlich zur Entstehung von Jodwasserstoff und freiem Jod Veranlassung giebt. Für letzteren Umstand scheint auch zu sprechen, dass bei Ersatz des Methylalkohols durch absoluten Aether ganz gute Resultate erzielt wurden. Dabei darf jedoch nicht ausser Acht gelassen werden, dass schon eine Temperatursteigerung um wenige Grade genügt, das Reaktionsprodukt in eine schwarze, harzige Masse zu verwandeln.

Die Krystallnadeln sind in kaltem Benzol, Ligroin, Chloroform und Aether vollkommen unlöslich. Wasser nimmt nur sehr wenig davon mit gelb-grüner Farbe auf. Die Löslichkeit in Alkohol ist ebenfalls nur gering und fällt Wasser aus diesem Lösungsmittel grau-gelbe Flocken, die nach wiederholtem Umkrystallisiren alle Reaktionen des reinen Naphtophenazins zeigen. Der Schmelzpunkt des Körpers lässt sich ebensowenig wie der, der übrigen Halogenalkylverbindungen genau bestimmen da schon bei etwa 140° eine allmähliche Zersetzung beginnt, während vollständiges Schmelzen erst gegen 200° eintritt.

Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers:

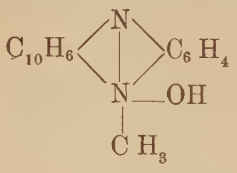
0,1472 Substanz gaben

0,0928 Ag J = 0.0501 J.

Berechnet für: $C_{17} H_{13} N_2 J$ = 372. Gefunden:

34,08%. 34,07%.

Methylnaphtophenazoniumhydroxyd.



Die durch Anreiben mit kaltem Alkohol bereiteten Lösungen des Methylnaphtophenazoniumjodids werden durch die auf Zusatz von Kalilauge, Natronlauge oder Ammoniak frei werdende Base roth-gelb gefärbt, wobei sich jedoch ziemlich viel harzige Produkte bilden, die nur durch wiederholtes Auflösen in wenig Alkohol, Abfiltriren des Harzes und Fällen der Base mit Wasser, entfernt werden können. Beim Behandeln der fein zerriebenen Krystalle mit feuchtem Silberoxyd und etwa der zehnfachen Menge Alkohol unter Anwendung von Wärme erhält man eine von harzigen Nebenprodukten freie Lösung, aus der nach dem Abfiltriren des Jodsilbers und überschüssigen Silberoxyds die Base ausgefällt werden kann. Je nach der Menge des hierzu benutzten Wassers erhält man entweder feine braunrothe Nadeln, oder einen aus amorphen heller gefärbten Flocken bestehenden Niederschlag, der nach dem Absaugen und Waschen mit etwas Wasser zwischen Filtrirpapier gepresst und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurde.

In metallisch schimmernden Blättchen krystallisirt die Base aus einer heiss mit Ligroin vermischten Benzollösung.

Der Schmelzpunkt liegt bei 175°. Die gewöhnlichen indifferenten Lösungsmittel lösen den Körper sehr leicht mit braun-gelber Fluorescenz. Salpetersäure, Salzsäure, sowie Schwefelsäure geben mit der in Alko-

hol gelösten Base gelbe, nicht mehr fluorescirende Flüssigkeiten, aus denen sich bei genügender Koncentration die betreffenden Salze in dunkelgelben Nadeln ausscheiden. Während die Pikrinsäureverbindung eben solches Aussehen zeigt, sind die in den salzsauren, alkoholischen Lösungen mit Platinchlorid und Goldchlorid entstehenden Doppelsalze roth-gelb gefärbt.

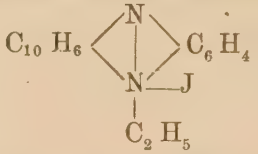
Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Base:

I. 0,1567 Substanz gaben:
0,445 CO_2 = 0,12104 C
und 0,0843 H_2O = 0,0093 H.

II. 0,1884 Substanz lieferten bei:
t = 17° und b = 744 mm 17,6 ccm N = 0,0199869 gr.

	Berechnet für:		Gefunden:	I.	II.
C_{17}	204	77,86%	„	77,17%	—
H_{14}	14	5,34 „	„	5,97 „	—
N_2	28	10,68 „	„	—	10,60%
O	16	6,10 „	„	—	—
	262	99,98%			

Aethylnaphtophenazoniumjodid.



Die Synthese desselben erfolgt bei 8—10 stündigem Erhitzen von Naphtophenazin mit der berechneten Menge Jodaethyl und etwa der doppelten Gewichtsmenge absoluten Alkohol im Druckrohr. Das Reaktionsprodukt wird auf einem Filter mehrmals mit heissem Alkohol und Aether abgespült und zum Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt. Die bei-

nahe schwarzen Nadeln zeigen blauvioletten Schimmer und bilden in zerriebenem Zustande ein dunkelviolettes Pulver, das die Nasenschleimhäute stark afficirt.

Der Körper schmilzt gegen 150° unter Zersetzung. Mit Wasser geschüttelt, färbt er dasselbe gelb-grün, ohne sich jedoch in merklicher Weise darin zu lösen. In Alkohol löst er sich ebenfalls nur wenig zu einer grün-gelben, schwach fluorescirenden Flüssigkeit, aus der beim Eindampfen die ursprüngliche Verbindung nicht wieder erhalten werden kann.

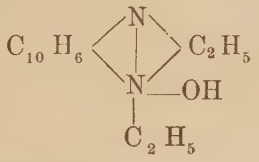
0,1990 Substanz gaben:

0,1211 Ag J = 0,0655 J.

Berechnet für: $C_{18} H_{15} N_2 J = 386$. Gefunden:

32,90%. 32,91%.

Aethylnaphtophenazoniumhydroxyd.



In den auf dem Wasserbade noch heiss mit Kalilauge versetzten alkoholischen Lösungen des Jodids bilden sich beim Verdünnen der dunkelrothen Flüssigkeit mit Wasser ebenso gefärbte, theils amorphe, theils aus feinen kurzen Nadeln bestehende Niederschläge. Da die Stickstoffanalysen derselben jedoch immer einen zu hohen Stickstoffgehalt ergaben im Durchschnitt 11,1 statt 10,14%, der ohne Zweifel von einer Beimischung von Naphtophenazin herrührte das sich in der heissen Flüssigkeit durch Zersetzung der Ammoniumbase wieder zurückgebildet hatte, so wurden bei den weitern Versuchen durch Anreiben mit kaltem Alkohol bereitete Lösungen des Jodaethylats verwendet und

dieselben nach Zusatz des Alkalis nur kurze Zeit auf Handtemperatur erwärmt. Hierdurch gelang es beim nachherigen Verdünnen mit kaltem Wasser bedeutend hellere Fällungen zu erhalten, die in der Farbe von den durch Umsetzung mittelst frich gefälltem Silberoxyd dargestellten sich nicht unterschieden. Zur vollständigen Entfernung des anhaftenden Alkali wurden die Niederschläge wiederholt in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser wieder gefällt, hierauf scharf zwischen Filtrirpapier gepresst und schliesslich im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Aus der ziemlich viel Alkohol enthaltenden ersten Mutterlauge schieden sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade zinnoberrothe grün schimmernde Blättchen aus, indem sich die zuvor noch stark rothe Flüssigkeit beinahe entfärbte.

Die mit Wasser gefällte Base stellt ein zinnoberrothes Pulver dar, welches sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol etc. mit braun-gelber Fluorescenz löst, doch ist nur in ganz concentrirten Lösungen dieselbe wahrnehmbar. In granatrothen, metallisch grün glänzenden Krystallblättchen scheidet sie sich aus der heiss mit Ligroin gemischten Benzollösung ab.

Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 185°.

Trocknen bei 100° verwandelt dieselben in eine braune, amorphe Masse, ebenso bewirkt längeres Kochen mit Wasser eine Zersetzung, die sich durch eine allmähliche Verfärbung des Krystallpulvers bemerklich macht, bis zuletzt nur noch reines Naphtophenazin übrig bleibt. Ob sich hierbei Alkohol abspaltet oder ein Zerfall in Olefin und Wasser stattfindet, wie dies schon bei Ammoniumbasen von Aminen der Fettreihe beobachtet worden ist, wurde nicht festgestellt, doch dürfte letztere Annahme bei der niederen Temperatur,

bei der schon die Zersetzung vor sich geht, wenig wahrscheinlich sein.

Das aus der concentrirten alkoholischen Lösung auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure auskrystallisirende Aethylnaphtophenazoniumchlorid bildet orangegelbe Nadeln. Zur Darstellung desselben wurde ein naphtophenazinhaltiges Präparat verwendet in der Hoffnung, auf diesem Wege die Ammoniumbase rein zu erhalten, was jedoch nicht gelang, da zwei Chlorbestimmungen des über Schwefelsäure getrockneten Körpers, anstatt der berechneten 12,00% Chlor, 13,4 und 13,5% Chlor ergaben.

Phosphorsäure erzeugt schon in verdünnten Lösungen orangegelbe Fällungen.

Der in der salzsauren, alkoholischen Lösung mit Platinchlorid sich bildende, gelbe amorphe Niederschlag verwandelte sich nach einiger Zeit in braun-gelbe, schön blau schillernde kurze Prismen.

Zur Analyse wurde die aus Benzol krystallisirte und im Exsiccator über Paraffin gelagerte Substanz verwendet.

I. 0,1680 gaben:
0,4859 CO_2 = 0,1325 C
und 0,0866 H_2O = 0,00962 H.

II. 0,3682 Substanz lieferten bei t = 14°
und b = 743 mm. 32,3 ccm. N. =
0,0371407 gr. N.

Berechnet für:			Gefunden:	I.	II.
C_{18}	216	78,26%	„	78,27%	—
H_{16}	16	5,79 „	„	5,72 „	—
N_2	28	10,14 „	„	—	10,08%
O	16	5,79 „	„	—	—
	276	99,98%.			

Methylnaphtazoniumhydroxyd.

Das schon von A. Jung[1]) dargestellte Jodmethylat des $\alpha\beta$ Naphtazins ($C_{20}H_{12}N_2CH_3J$) giebt beim Zerreiben mit Alkohol und Kalilauge eine dunkelroth gefärbte Flüssigkeit, während sich der grösste Theil des Körpers in eine schwarze, harzige, in kaltem Alkohol nur schwierig lösliche Masse verwandelt. Um den in die alkoholische Lösung übergegangenen Körper alkalifrei zu erhalten, wurde ein Theil derselben mit Benzol ausgeschüttelt, ein anderer Theil in gleicher Weise mit Aether behandelt und diese Lösungen im Vacuum der Verdunstung überlassen. Die Base zeigte sich jedoch so empfindlich, dass schon nach kurzer Zeit eine Verminderung der rothen Färbung wahrgenommen werden konnte und liessen die zurückbleibenden braun-rothen Krusten bei näherer Betrachtung unter dem Mikroskop ganz vereinzelte rothe platte Krystallnadeln, in eine braun-gelbe, amorphe Masse eingebettet, erkennen. Verschieden modificirte Versuche ergaben die Unmöglichkeit, die freie Ammoniumbase in fester Form aus ihren Lösungen abzuscheiden.

Da es von Interesse schien, auch die Einwirkung von Benzylchlorid auf Naphtophenazin zu untersuchen, das oft in ähnlicher Weise wie Halogenalkyle reagirt, so wurden beide Körper theils für sich allein, theils mit Alkohol oder Benzol zusammen im Einschlussrohr bei 150°—250° mehrere Stunden lang erhitzt, ohne dass sich der Eintritt einer Reaktion bemerkbar machte. Die Anwendung höherer Temperaturen gab zur Bildung schwarzer, nicht weiter zu verarbeitender Schmieren Veranlassung; gleichzeitig hatte sich Chlorwasserstoffsäure abgespalten, welche beim Oeffnen der Röhren unter ziemlichen Druck entwich.

[1]) Dissertation, Erlangen 1892.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über das Azophenylen, bezw. Phenazin hatte Claus[1]) auch eine Hydroverbindung desselben beschrieben, welche sich durch merkwürdige Oxydationserscheinungen auszeichnete. Er erhielt dieselbe beim abwechselnden Einleiten von Ammoniak und Schwefelwasserstoffgas in eine gesättigte Lösung von Phenazin in absolutem Alkohol als weisse Krystallblättchen. Als ich das Naphtophenazin genau in derselben Weise behandelte, gelang es mir, nur Spuren eines in weissen Blättchen krystallisirten Körpers zu erhalten, der sich an der Luft rasch röthlich-violett färbte. Die Anwendung von Natrium, sowie von Natriumamalgam erwies sich noch weniger wirksam, da sich aus den mit Naphtophenazin vollkommen gesättigten alkoholischen Lösungen nicht einmal Spuren eines festen Körpers ausschieden.

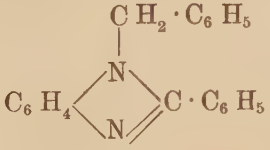
Wurde dagegen in die mit Salzsäure gesättigte alkoholische Lösung granulirtes Zinn zugegeben, so färbte sich die Flüssigkeit sofort dunkelroth und erstarrte nach kurzer Zeit zu einem Brei feiner dunkelvioletter Nadeln, welche in ihrem Aussehen sehr an das Aethylnaphtophenazoniumjodid und an die durch Reduktion des Aethylnaphtophenazoniumhydroxyds mit Zinn und Salzsäure entstehende Verbindung erinnert. Beim Schütteln mit Natronlauge regenerirt letztere, wenn auch nur theilweise die ursprüngliche rothe Base, während sich der vorliegende Körper in weisse Flocken verwandelt, welche nach einiger Zeit gelb werden und alsdann alle Reaktionen des Naphtophenazins zeigen. Ohne Zweifel bestanden die violettrothen Nadeln aus

[1]) Liebig's Annalen, 168, 1.

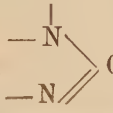
der Salzsäureverbindung des Hydronaphtophenazins, welch' letzteres als weisse amorphe Masse durch Alkali aus seinem Salze abgeschieden wurde. Der schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch schneller beim Kochen eintretende Uebergang des Hydronaphtophenazins in Naphtophenazin stimmt mit den beim Hydrophenazin beobachteten Thatsachen völlig überein.

Ueber einige Derivate des β Phenyl-α β naphtylendiamins.

Die zwei Amidogruppen in benachbarter Stellung enthaltenden aromatischen Diamine zeichnen sich durch die Fähigkeit aus mit Säuren, Aldehyden, Ketonen, mannigfaltige Condensationsprodukte zu geben, wobei sich, je nachdem ein oder zwei Kohlenstoffatome in Reaktion treten, fünf- oder sechsgliedrige Ringe bilden. In letzterem Falle entstehen so die Eingangs dieser Arbeit erwähnten Azine und Chinoxaline. Condensationsprodukte mit fünfgliedrigem Ring sind die sogenannten Aldehydinbasen, welche jedoch nicht mit den zuerst von Ladenburg aus den salzsauren Diaminen und Aldehyd dargestellten, fälschlich ebenso benannten Körpern zu verwechseln sind. Dieselben entstehen aus zwei Molekülen Aldehyd und einem Molekül der salzsauren Base unter Entbindung von Chlorwasserstoff und kommt dem sogenannten Benzaldehydin Ladenburgs nach neueren Untersuchungen folgende Constitution zu:



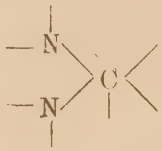
Während diese Körper den für die Amidine



charakteristischen Athomcomplex — enthalten, demzufolge dieselben jetzt als Substitutionsprodukte der

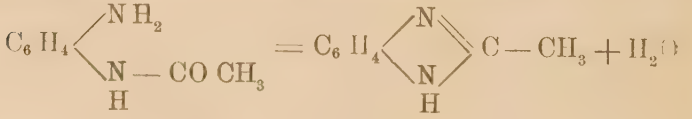
Amidine betrachtet werden, stehen die Aldehydine in keiner Beziehung zu denselben, da sie sich sowohl durch ihre Bildungsweisen, wie ihre Eigenschaften scharf unterscheiden.

Der fünfgliederige Ring der Aldehydine wird schon beim Erwärmen mit verdünnten Säuren gesprengt, indem unter Wasseraufnahme eine Rückbildung in je ein Molekül Aldehyd und Base der ursprünglichen Componenten erfolgt. Zum Unterschied von dem den Amidinen eigenthümlichen Atomcomplex enthält derjenige der Aldehydine nur einfache Bindungen.



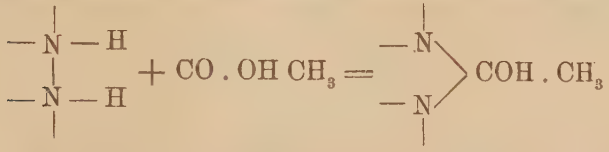
Bis jetzt waren solche Condensationsprodukte nur in der Fettreihe bekannt, doch liess sich voraussehen, dass bei der Einwirkung von Aldehyden auf secundäre und disecundäre aromatische Diamine ebenso constituirte Aldehydinbasen resultiren würden.

Ganz analoge Verhältnisse ergeben sich für die Condensationsprodukte zwischen Säuren und Ortho-Diaminen, die Anhydrobasen. Dieselben sind wahre Amidine, da sie sich von den als Zwischenprodukte gebildeten Säureamiden durch Ersatz von Sauerstoff gegen den zweiwerthigen Amidrest ableiten.



Auch bei acetylirten secundären o-Diaminen ist die Bildung eines derartigen Amidin-Ringes nicht unmöglich, während für disecundäre Diamine theoretisch

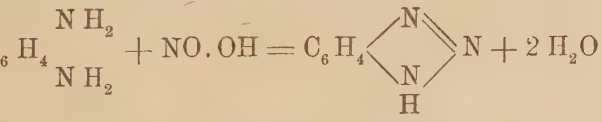
eine solche ausgeschlossen ist. Vorausgesetzt, dass sich letztere überhaupt mit Säuren unter Ringschliessung condensiren, muss die unter Austritt von nur einem Molekül Wasser sich bildende Anhydrobase noch eine Hydroxylgruppe an Kohlenstoff gebunden enthalten.



Eigenthümlich erscheint das Verhalten von Essigsäureanhydrit gegenüber Diaminen. Primäre Basen z. B. o. Naphtylendiamin bilden mit demselben Diacetylderivate, während das o. Amiaethylanilin[1]) durch dasselbe nur in eine Monoacetylverbindung übergeführt wurde. Dasselbe gilt auch für das o. Amidoditolylamin[2]).

Da diese beiden Körper bis jetzt die einzigen Repräsentanten secundärer acetylirter o. Diamine sind und dies in Bezug auf disecundäre Basen auch für das später beschriebene Acetylderivat des symmetrischen Aethylphenylnaphtylendiamins der Fall ist, so lässt sich aus diesen vereinzelten Beobachtungen noch keine Gesetzmässigkeit für eine ganze Klasse chemischer Individuen ableiten; die Unmöglichkeit der Existenz von Diacetylverbindungen alkylirter o. Diamidobenzole wäre damit noch in Frage zu stellen.

Durch salpetrige Säure werden die o. Diamine in Azimidoderivate verwandelt, deren am längsten bekannten Repräsentanten das aus o. Phenylendiamin erhaltene Azimidobenzol darstellt.

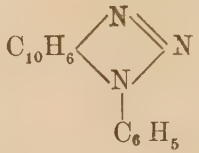


[1]) Hempel, J. pr. Chem. 39. 200.

[2]) O. Fischer u. Sieder, Ber. XXIII, 3800.

Das Imidwasserstoffatom desselben zeigt noch die, dem der secundären Basen eigenthümliche Reaktionsfähigkeit.

Als Zinke und Lawson[1]) versuchten auf dem nämlichen Wege zu einer analogen tertiären Verbindung zu gelangen,



indem sie salpetrige Säure auf das in Eisessig gelöste Phenylnaphtylendiamin einwirken liessen, erhielten sie nur unreine Produkte, deren Natur nicht näher festgestellt werden konnte. Die Darstellung von Azimidoverbindungen secundärer o. Diamine scheint also auf diese Weise nicht möglich zu sein.

Gleich auffallende Unterschiede zeigen sich zwischen secundären und disecundären o. Diaminen in ihrem Verhalten gegenüber α Diketionen und α Ketonalkoholen, mit denen erstere sich zu den schon erwähnten Azoniumbasen und Hydrochinoxalinen condensiren, während die symmetrisch constituirten o. Diamine gar nicht in Reaktion treten. Doch beschränkt sich letztere Beobachtung bis jetzt auf einen einzigen Fall. Derselbe betrifft das Diaethyltoluylendiamin, $C_7 H_6 (NHC_2 H_5)_2$ aus dem Hinsberg[2]) mit Phenanthrenchinon kein Condensationsprodukt gewinnen konnte.

In Uebereinstimmung hiermit stehen die negativen Resultate, welche von mir bei dem Versuch das Aethylphenylnaphtylendiamin mit Benzil, sowie mit Benzoin zu condensiren, erhalten wurden.

---

[1]) Ber. der chem. Ges. XX, 1170.

[2]) Liebigs Annalen 265, S. 192.

Das β Phenyl $\alpha\,\beta$ naphtylendiamin wurde nach der Methode von Zinke und Lawson, Reduktion des Benzolazo β phenylnaphtylamins in essigsaurer Lösung mittelst Zinnchlorür, dargestellt. Die Reduktion des Azofarbstoffes macht jedoch einige Schwierigkeiten, da derselbe nur sehr schwer in Alkohol und Eisessig löslich ist, grosse Flüssigkeitsmengen also nur wenig Substanz enthalten und in Folge dessen zur vollständigen Durchführung des Reduktionsprocesses, beinahe das Doppelte der berechneten Menge Zinnchlorür verbraucht wurde. Eine vollständige Entfärbung der Flüssigkeit herbeizuführen gelang nie, es trat vielmehr nur ein Umschlag der Farbe in violett-roth ein und zeigte sich der nach Zusatz von Salzsäure und Wasser ausfallende Krystallbrei manchmal stark gefärbt, was ein wiederholtes Waschen desselben mit Alkohol nothwendig machte. Die aus der heissen alkoholischen Lösung des Chlorhydrats mit Natronlauge frei gemachte Base krystallisirt beim Erkalten in weissen Blättchen aus und muss sofort abgesaugt und sorgfältig abgepresst werden, da sie sich in feuchtem Zustande rasch roth färbt, wesshalb es sich empfiehlt, dieselbe schliesslich aus Benzol umzukrystallisiren.

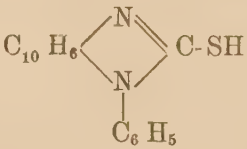
Oxydation des Phenylnaphtylendiamins mit Bleioxyd.

Drei Gramm der Base wurden mit zwölf Gramm getrocknetem Bleioxyd in einer kleinen Retorte über freier Flamme anfangs gelinde, später bis zum Weichwerden des Glases erhitzt. Die Masse begann langsam zu

schmelzen unter Entbindung von Wasserdampf, der sich im kälteren Theil des Retortenhalses verdichtete, hierauf erschienen gelbe Dämpfe, die theils als gelbe Flocken, theils als dickflüssige Masse in der Vorlage erstarrten, während in der Retorte eine schwarze, mit Kügelchen von metallischem Blei gemengte harte Kruste zurückblieb.

Aus der mit kochendem Alkohol bereiteten Lösung des Destillates schieden sich gelbe Nadeln ab, die nach zweimaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt von 142° zeigten. In concentrirter Schwefelsäure lösten sie sich mit rother Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwand. Auf Zusatz von viel Wasser schied sich der Körper in gelben Flocken aus seiner Lösung ab. Die Identität desselben mit Naphtophenazin war damit unzweifelhaft erwiesen.

Phenylnaphtylenthioharnstoff.



Beim Kochen einer aus gleichen Theilen Phenylnaphtylendiamin, Schwefelkohlenstoff und Alkohol bestehenden Lösung am Rückflusskühler entwickelte sich auch nach 30stündiger Einwirkungsdauer noch Schwefelwasserstoffgas und liessen sich in dem, nach Verjagen des Schwefelkohlenstoffs zurückbleibenden Krystallkuchen nur ganz geringe Mengen eines in Alkohol schwer löslichen, über 240° schmelzenden, schwefelhaltigen Körpers nachweisen. Der Versuch wurde daher wiederholt unter Beifügen von je zwei Molekülen Aetzkali auf ein Molekül des Diamins. Nach dreistündigem Kochen, das sich zur vervollkommnen Durchführung der Reaktion

als weitaus genügend erwies und nach dem Abdestilliren des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs wurde die noch warme Flüssigkeit in viel stark verdünnte Salzsäure eingegossen und der entstandene Niederschlag auf der Saugpumpe wiederholt mit verdünnter Salzsäure, Wasser und zuletzt mit Alkohol abgespült.

Aus Alkohol krystallisirt der Körper in platten Nadeln oder Blättchen, die nur durch wiederholtes Umkrystallisiren von einer die Lösung grün färbenden Beimengung befreit werden können. Dieser dem Harnstoff anhaftende Farbstoff tritt besonders stark in den durch Oxydation schon tiefroth gewordenen Lösungen des Phenylnaphtylendiamins auf, und scheint seine Entstehung der Einwirkung des xanthogensauren Kalis auf das rothe Oxydationsprodukt zu verdanken, da die nur mit Schwefelkohlenstoff behandelten Lösungen sich nicht grün färbten.

Die Löslichkeit des Harnstoff in Alkohol ist nur gering, da zur Lösung eines Gramms ungefähr 500 ccm. erforderlich waren. Aether, Benzol und Ligroin vermögen nur ganz minimale Mengen davon aufzunehmen.

Der Schmelzpunkt liegt über dem Siedepunkt der reinen Schwefelsäure.

Schwefelbestimmung der bei 130° getrockneten Substanz:

0,1094 gaben

$$0{,}0913\ Ba\,SO_4 = 0{,}01253\ S.$$

Berechnet für: $C_{17}\,H_{12}\,N_2\,S = 276$ Gefunden:

11,59%. 11,45%.

Beim Kochen des Harnstoffs mit Bleihydroxyd in alkalischer Lösung ist keine Schwärzung zu bemerken. In heisser Kalilauge oder Natronlauge löst er sich

leicht auf unter Bildung des betreffenden Alkalisalzes, welches beim Abkühlen der Lauge in farblosen Krystallblättchen sich abscheidet und durch leichte Zersetzlichkeit ausgezeichnet ist, da beim Uebergiessen der Krystalle mit Wasser sofort eine milchige Flüssigkeit entsteht, in der sich unter dem Mikroskop farblose Kügelchen suspendirt zeigen.

Die Eigenthümlichkeit solcher Thioharnstoffe in Aetzalkalien sich zu lösen, ist schon von Lellmann[1]) an dem von ihm dargestellteu Toluylenharnstoff beobachtet worden, doch waren krystallisirte Salze bis jetzt nicht bekannt.

Mit Bleioxyd der trockenen Destillation unterworfen, wird der Harnstoff, ebenso wie das Phenylnaphtylendiamin, zu Naphtophenazin oxydirt.

Phenylmethylnaphtylendiamin.

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NHCH_3 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

Erwärmt man gleiche Moleküle Phenylnaphtylendiamin und Jodmethyl, in etwa der doppelten Menge Methylalkohol gelöst, während einiger Stunden im Einschlussrohr auf 100°, so krystallisirt allmählich das jodwasserstoffsaure Salz der methylirten Base in Blättchen aus der braun-roth gefärbten Lösung aus. In einer Röhre, die mehrere Wochen bei Seite gestanden war, hatten sich grosse, farblose Tafeln gebildet. Nach dem Abspülen mit Alkohol wurden die Krystalle in fein zerriebener Form mit Natronlauge und Aether bis zur vollständigen Lösung geschüttelt. Der von der wässrigen Flüssigkeit abgehobene Aether hinterliess beim Abdestilliren einen ziemlich braun gefärbten dickflüssigen

[1]) Liebigs Annalen 228, S. 242.

Rückstand, der nach dem Anrühren mit wenig absolutem Alkohol zu einem Krystallbrei erstarrte und zur Trennung von der stark gefärbten Mutterlauge auf einen Thonteller gestrichen wurde. Die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Krystalle schmelzen bei 85°.

In den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, ist die Base leicht löslich.

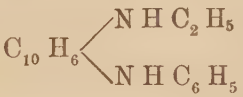
Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

I. 0,217 gaben
0,6453 CO_2 = 0.1759 C
und 0,1279 H_2O = 0,01421 H.

II. 0,1273 lieferten bei t = 18,5°
und b = 762 mm. = 12,5 ccm. N =
0,014407 gr. N.

Berechnet für:			Gefunden:	I.	II.
C_{17}	204	82,25%	„	82,74%	—
H_{16}	16	6,45„	„	6,68„	—
N_2	28	11,29„	„	—	11,31%
	248	99,99%			

Phenylaethylnaphtylendiamin.



Zur Darstellung derselben wurden 40 gr. Phenylnaphtylendiamin mit 20 grm, Bromaethyl und 120 ccm. absolutem Alkohol etwa 8 Stunden in einer Druckflasche auf dem Wasserbade erwärmt. Die anfänglich farblose Lösung wurde bald kirschroth und setzte allmählich das gebildete bromwasserstoffsaure Salz in beinahe farblosen

Blättchen ab, deren Menge sich beim Erkalten der Lösung noch bedeutend vermehrt, jedoch nicht vielmehr als die Hälfte vom Gewicht des Phenylnaphtylendiamins beträgt. Von der stark noch nach Bromaethyl riechenden Mutterlauge trennt man die Krystalle durch Absaugen und reinigt sie von dem anhängenden rothen Farbstoffe durch Abwaschen mit Alkohol, was oft nur bei Anwendung heissen Alkohols gelingt. Die weitere Verarbeitung des Salzes geschieht genau in der beim Methylphenylnaphtylendiamin beschriebenen Weise. Oft tritt erst bei Anwendung einer Kältemischung, Krystallisation des mit absolutem Alkohol gemischten Verdampfungsrückstandes ein. Die von den Krystallen abgesaugte Mutterlauge kann zur weitern Gewinnung von Substanz nicht verwerthet werden, da sie sich beim Eindampfen in eine dunkle, harzige Schmiere verwandelt, die einen intensiven Isonitrilgeruch entwickelt.

Die aus Alkohol krystallisirte Base bildet feine, weisse Nadeln. Aus Aether scheidet sie sich beim Verdunsten im Vacuum in grossen rhombischen Tafeln ab.

Der Schmelzpunkt liegt bei 71°.

In Alkohol, Benzol, Ligroin, Eisessig ist sie leicht löslich. Aus zu sehr mit Wasser verdünntem Alkohol fällt sie beim Erkalten in Form öliger Tröpfchen aus.

Analyse der über Schwefeläure getrockneten Substanz:

Berechnet für:			Gefunden:	I.	II.
C_{18}	216	82,44%	„	82,22%	—
H_{18}	18	6,87 „	„	6,96 „	—
N_2	28	10,68 „	„	—	10,49%
	262	99,99%			

Das bromwasserstoffsaure Salz $(C_{18}H_{18}N_2)HBr$. krystallisirt in farblosen Blättchen und schmilzt bei 221°. Da es an Wasser oder Alkohol seine Säure zum Theil abgiebt, so wurde zur Analyse das aus überschüssigen Bromwasserstoff enthaltenden Alkohol umkrystallisirte Salz benützt.

Brombestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz.

0,1330 gaben

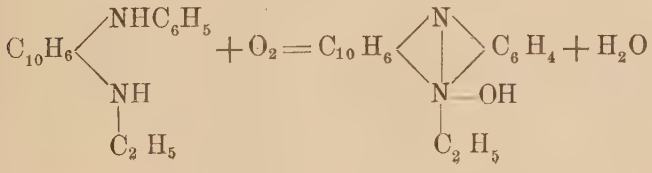
0,0737 Ag Br = 0,03136 Br.

Berechnet:	Gefunden:
23,23%	23,57%.

Das salzsaure Salz erhält man durch Zusatz von Salzsäure zu der alkoholischen Lösung der Base in ebenfalls ungefärbten Krystallblättchen, welche bei 218° schmelzen.

Oxydation des Phenylaethylnaphtylendiamins.

Die bei der Destillation des Phenylnaphtylendiamins mit Bleioxyd erfolgende Bildung von Naphtophenazin legte den Gedanken nahe, durch Oxydation seines Aethylderivates zu einem Aethylnaphtophenazin, bezw. zu dem auf anderem Wege dargestellten Aethylnaphtophenazoniumhydroxyd zu gelangen, wie durch nebenstehende Gleichung veranschaulicht wird.



Dabei wurde die Möglichkeit einer in anderer Weise verlaufenden Reaktion ebenfalls ins Auge gefasst, indem auch ein Naphtazinderivat entstehen konnte, analog der von O. Fischer und Hepp[1]) ausgeführten Synthese des Diamidophenazins. Als dieselben das o. Phenylendiamin mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung kochten, traten zwei Moleküle der Base unter Austritt von Wasser zu einem Azinringe zusammen, wobei die beiden Stickstoffatome eines Moleküles in den Benzolkern eines zweiten Moleküls eingriffen.

In Hinblick auf die leichte Zersetzlichkeit der zu erwartenden Ammoniumbase wurden die Oxydationsversuche zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Wasserbade ausgeführt und zwar wurde jeweils ein Gramm des Diamins mit folgenden Oxydationsmitteln behandelt:

1. mit Bleisuperoxyd in aetherischer Lösung,
2. Mangansuperoxyd (frisch gefüllt) in aetherischer Lösung.
3. Bleisuperoxyd in Eisessig.
4. Mangansuperoxyd in schwefelsaurer alkoholischer Lösung.
5. Eisenchlorid in Alkohol gelöst.
6. Kaliumbichromat in wässriger und alkoholischer schwefelsaurer Lösung.

Bei 1. und 2. konnte erst nach mehrstündigem Kochen eine Gelbfärbung des Aethers wahrgenommen werden und hinterliess derselbe beim Abdampfen ein sprödes gelbes Harz, dessen Lösung in Alkohol sich mit

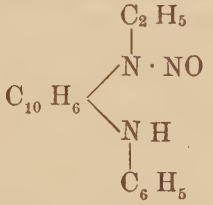
[1]) Ber. der chem. Ges. XXIII, 2788.

concentrirter Salzsäure kirschroth färbte, wobei zugleich der grösste Theil der angewandten Base als salzsaures Salz sich in Flocken ausschied.

Bei den in saurer Lösung ausgeführten Versuchen 3. 4. 6. trat schon beim Stehen in der Kälte Rothfärbung ein, welche bei 6 nach kurzer Zeit wieder verschwand. Aus den mit Natronlauge bis zur deutlichen Alkalescenz versetzten Flüssigkeiten liessen sich beim Ausschütteln der darin suspendirten schmutzig-braunen Flocken, mit Aether nur harzige, zu einer näheren Untersuchung nicht verwendbare Produkte gewinnen. Aus der mit Salzsäure versetzten Flüssigkeit 5 krystallirten zwar nach einiger Zeit weisse Blättchen aus, untermischt mit einigen orangegelb gefärbten Körnchen, doch reichte die geringe Quantität zur Untersuchung nicht aus.

Die Destillation des Diamins mit Bleioxyd lieferte ein gelbes, grün fluorescirendes Harz. Nach einmaliger Krystallisation desselben aus Alkohol wurden kurze gelbe Nadeln erhalten, die sich mit concentrirter Schwefelsäure, wie Naphtazin blau färbten, doch zeigten die bei wiederholter Krystallisation unter Beifügen von Thierkohle erhaltenen farblosen Nadeln, diese Farbenreaktion nicht mehr und konnte aus Mangel an Material blos der Schmelzpunkt (190°) derselben bestimmt werden.

Nitrosophenylaethylnaphtylendiamin.



In eine aus 20 ccm. Alkohol, 30 ccm. Wasser und 10 ccm. Schwefelsäure bestehende Mischung, welche 2 grm. des Diamins suspendirt enthielt, wurde nach

und nach etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitritlösung eingetropft. Im ersten Moment trat an der Oberfläche der Flüssigkeit eine scharlachrote Färbung auf, welche sofort wieder verschwand und bei erneutem Zufügen von Nitritlösung nicht mehr auftrat. Die in der Flüssigkeit schwimmenden Flocken vereinigten sich nach und nach zu einem braun-rothen Harzkuchen, der sich beim gelinden Erwärmen am Boden des Gefässes absetzte. Beim Schütteln mit Aether ging derselbe wieder in Lösung. Das nach dem Abdestilliren des zuvor mit Kaliumcarbonat getrockneten Aethers, zurückbleibende Harz wurde zur Entfärbung mit Thierkohle in alkoholischer Lösung längere Zeit gekocht und alsdann der nur noch schwach gelbe Alkohol bis zur Krystallbildung verjagt.

Die blassgelben Blättchen zeigen unter dem Mikroskop quadratische Form und schmelzen zwischen 145—146°. Mit Phenol und Schwefelsäure geben sie die Liebermann'sche Nitrosoreaktion. Da bekanntlich nur secundäre Amine mit salpetriger Säure Nitrosamine liefern, so dürfte also dem Phenylaethylnaphtylendiamin symmetrische Constitution zukommen, was in obiger Formel schon angedeutet wurde.

Stickstoffbestimmung des über Schwefelsäure getrockneten Körpers:

0,0596 Substanz gaben bei
$t = 18°$ und $b = 762$ mm. 8,3 ccm. N =
0,009613 gr. N.

Berechnet für: $C_{18} H_{17} N_3 O$	Gefunden:
14,43%.	16,12%.

Da ich zu weiteren Analysen kein Material hatte, so schien es zweifelhaft, ob die vorliegende Verbindung ein Mono- oder Dinitrosoderivat sei, da die gefundene Zahl in der Mitte zwischen den für beide berechneten lag

(14,43% und 17,50%). Bei einer später von E. Kübel ausgeführten Analyse der Substanz wurden 14,7% N. erhalten, dieselbe ist also eine Mononitrosoverbindung.

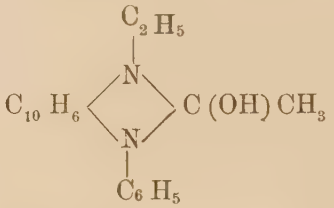
Acetylphenylaethylnaphtylendiamin.

Kocht man das Phenylaethylnaphtylendiamin mit etwa der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde am Rückflusskühler; so scheidet sich beim Erkalten die Acetylverbindung in Krystallen aus, welche auf einem Filter gesammelt und zur Entfernung des noch anhaftenden Essigsäureanhydrids mit wenig Alkohol abgewaschen und zwischen Filtrirpapier gepresst werden. Dieselben sind so schon von genügender Reinheit, da auch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol ihren Schmelzpunkt nicht erhöht. Die farblosen Krystalle besitzen die Form kurzer Prismen oder rhombischer Tafeln und schmelzen zwischen 197 und 198°.

In Aether, Benzol, Alkohol sind sie sehr leicht löslich.

Mehrstündiges Kochen mit Kalilauge bewirkte keine Verseifung, auch gelang es nicht, durch dreistündiges Erhitzen mit Schwefelsäuretrihydrat eine Spaltung herbeizuführen, obwohl die Temperatur der im Rohr eingeschmolzenen Flässigkeit bis auf 150° gesteigert wurde. In dem Destillate, welches durch Einkochen der mit Wasser verdünnten Säure auf das ursprüngliche Volum gewonnen wurde, liess sich keine Essigsäure nachweisen, ebensowenig trat beim Erhitzen der Substanz mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure ein Geruch nach Essigaether auf. Uebergiesst man die Krystalle mit Schwefelsäure und erwärmt vorsichtig, so färbt sich dieselbe zuerst blau, dann roth; beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser scheidet sich die Base unverändert wieder aus. Auf Grund dieses negativen Verhalten

gegenüber Spaltungsversuchen dürfte daher vorliegende Verbindung nicht als Acetylderivat anzusehen sein, vielmehr ist das Vorhandensein einer Ringbindung zwischen dem Kohlenstoff der Carboxylgruppe und den beiden Stickstoffatomen wahrscheinlicher. Dem Körper käme dann folgende Formel zu:



Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

I. 0,2950 gaben

0,8512 CO_2 = 0.22324 C

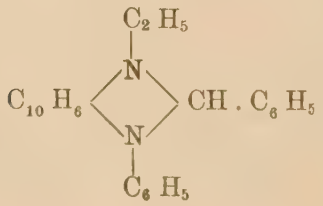
und 0,1853 H_2O = 0,02058 H.

II. 0,2888 lieferten bei t = 23°

und b = 746 mm. 24,2 ccm. N = 0,02676 N.

Berechnet für:			Gefunden:	I.	II.
C_{20}	240	78,94%	„	78,69%	—
H_{20}	20	6,57 „	„	6,98 „	—
N_2	28	9,21 „	„	—	9,19%
O	16	5,26 „	„	—	—
	304	99,98%			

Benzaldehydin des Phenylaethylnaphtylendiamins.



Werden die trockenen Krystalle mit der für ein Molekül berechneten Menge Benzaldehyd übergossen, so lösen sie sich allmählich unter Erwärmung zu einer gelbrothen, dicklichen Flüssigkeit. Zur schnelleren Beendigung der Reaktion wurde dieselbe noch im Oelbade kurze Zeit einer Temperatur von 120° ausgesetzt, worauf beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur das Ganze zu einer harten, gelben Masse erstarrte. Die Verwandlung desselben in ein krystallisirtes Produkt verursachte Schwierigkeiten, da aus der gelben, grün fluorescirenden alkoholischen Lösung anfangs immer nur amorphe, gelbe Flocken erhalten wurden, bis endlich anhaltendes Kochen mit Thierkohle zum Ziele führte.

Der in feinen sechsseitigen Prismen krystallisirende Körper schmilzt bei 108°.

In Aether, Benzol, Ligroin löst er sich leichter als in Alkohol. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure tritt sofort Spaltung unter Rückbildung von Benzaldehyd ein.

Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

I. 0,2195 gaben
0,6857 CO_2 = 0,18572 C
und 0,1233 H_2O = 0,0137 H.

II. 0,2679 lieferten bei t = 22°
und b = 745 mm. 19 ccm. N = 0,02108 gr. N.

Berechnet für:			Gefunden:	I.	II.
C_{25}	300	85,71%	„	85,42%	—
H_{22}	22	6,28 „	„	6,24 „	—
N_2	28	8,00 „	„	—	7,87%
	350	99,99%			

Formaldehydin des Phenylaethylnaphtylendiamins.

Wird in eine siedende alkoholische Lösung der Base etwas mehr als die berechnete Menge des käuflichen wässrigen Formaldehyds eingegossen, so scheiden sich aus der grün fluorescirenden Flüssigkeit beim Erkalten harzige Tröpfchen ab, welche auf einem Filter gesammelt und zur Entfernung der anhaftenden Feuchtigkeit zwischen Papier sorgfältig gepresst werden. Nimmt man die Substanz mit wenig heissem Alkohol wieder auf und kocht einige Minuten unter Zusatz von Thierkohle, so verschwindet die grüne Fluorescenz der Flüssigkeit und es scheiden sich in dem jetzt blau fluorescirenden Filtrat feine, weisse Nadeln ab, deren Schmelzpunkt nach einmaligen Umkrystallisiren bei 198° liegt.

Bei der zum zweiten Mal zur Gewinnung weiteren Materials ausgeführten Operation zeigte das erhaltene Produkt einen bedeutend niedriger liegenden Schmelzpunkt (162°), der selbst nach mehrfachen Umkrystallisiren constant blieb.

Beide Körper zeigen ganz gleiches Aussehen. Die farblosen Nadeln bestehen aus vierkantigen Prismen und lösen sich in Alkohol, Aether, Benzol mit blauer Fluorescenz. Zur Analyse wurden die bei 110° getrockneten Krystalle verwendet.

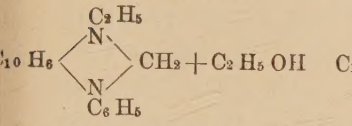
I. 0,02270 Substanz [Smp. 198°] gaben:
0,6565 CO_2 = 0,1790 C
und 0,1424 H_2O = 0,0158 H.

II. 0,4377 Substanz gaben bei:
t = 22° und b = 471 mm.
3,66 ccm. N = 0,0439 gr. N.

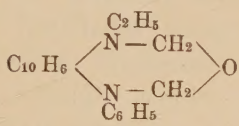
III. 0,2265 Substanz [Smp. 162°] gaben:
0,6554 CO_2 = 0,1787 C
und 0,1390 H_2O = 0,0154 H.

IV. 0,1440 Substanz lieferten bei:
t = 19° und b = 736 mm =
12 ccm. N = 0,01335 N.

Berechnet für:

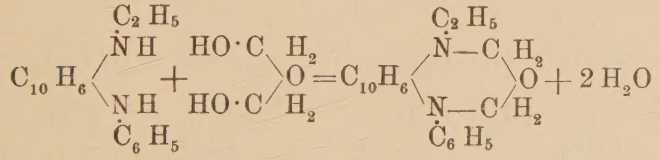


Gefunden:



						I.	II.	II.	IV.
C_{21}	252	78,75	C_{20}	240	78,94	78,87	—	78.91	—
H_{24}	24	7,50	H_{20}	20	6,57	6,96	—	6,79	—
N_2	28	8,75	N_2	28	9,21	—	9,24	—	9,50
O	16	5,00	O	16	5,26	—	—	—	—
	320	100,00%		316	99,98%				%

Da beide Körper beim Erhitzen auf 110° selbst nach drei Stunden keine Gewichtsabnahme zeigten und auch Spuren von Verwitterung an den Krystallen nicht bemerkbar waren, so schien das Vorhandensein von Krystallalkohol ausgeschlossen, zudem da die gefundenen Zahlenwerthe mit den für die zweite Formel berechneten sich besser in Uebereinstimmung bringen lassen. Nach letzterer Eormel sind beide Körper als isomere Derivate eines Paraformaldehyds, beziehungsweise des in den Lösungen des Formaldehyds enthaltenen Polyglycols $(HO \cdot CH_2)_2O$ zu betrachten und würde die Bildung des Aldehydins sich durch folgende Gleichung ausdrücken lassen:

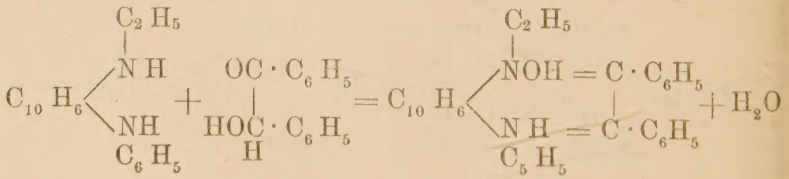


Während die bis jetzt bekannten Condensationsprodukte von Aminen mit Formaldehyd schon beim Erwärmen mit Mineralsäuren in ihre Componenten zerfallen, zeigten die beiden vorliegenden Körper ein abweichendes Verhalten. Es konnte weder beim Erhitzen derselben mit verdünnter Schwefelsäure ein Geruch nach Formaldehyd wahrgenommen werden, noch liess sich in dem durch Einleiten von Wasserdampf in die siedende Flüssigkeit erhaltenen wässrigen Destillate Aldehyd durch Reagentien nachweisen. Zu diesen Versuchen wurden 0,4 grm. Substanz verwendet. Weitere Untersuchungen mussten aus Mangel an Material unterbleiben.

Die Analysen obiger, sowie aller in dieser Arbeit aufgeführten Substanzen wurden im Bayonettrohr mit Bleichromat ausgeführt. Da sämmtliche Verbindungen sich als sehr schwer verbrennlich erwiesen, musste zur vollständigen Durchführung der Verbrennung schliesslich jeweils noch Sauerstoff eingeleitet werden.

Verhalten des Phenylaethylnaphtylendiamins gegen Benzoin und Benzil.

Analog den zwischen Phenylnaphtylendiamin und Benzoin resp. Benzil stattfindenden Reaktionen liess sich bei Verwendung des Aethylderivates ein ähnlicher Reaktionsverlauf erwarten, der möglicherweise zur Bildung der Ammoniumbase eines Hydrochinoxalins oder einer Diammoniumbase führen konnte, entsprechend folgenden Gleichungen.



$$C_{10}H_6 \begin{matrix} C_2H_5 \\ NH \\ NH \\ C_6H_5 \end{matrix} \begin{matrix} \\ OC \cdot C_6H_5 \\ + \\ OC \cdot C_6H_5 \\ \\ \end{matrix} = C_{10}H_6 \begin{matrix} C_2H_5 \\ N \cdot OH = C \cdot C_6H_5 \\ | \\ N \cdot OH = C \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Wie jedoch der Versuch zeigte, findet beim Kochen der alkoholischen Lösungen am Rückflusskühler oder Digestion derselben im Druckrohr bei 100° keine Einwirkung statt, da selbst nach 10stündiger Digestion nur ein Gemenge der unveränderten Substanzen auskrystallisirte. Die Trennung derselben wurde durch Ansäuren der heissen alkoholischen Lösung mit Salzsäure bewirkt, wobei das salzsaure Phenylaethylnaphtylendiamin ausfällt und in dem Filtrate Benzoin oder Benzil zurückbleiben, die sich durch ihre Schmelzpunkte leicht identificiren lassen.

Wenn damit auch nicht die Unmöglichkeit der Existenz solcher Diammoniumbasen endgültig bewiesen sein dürfte, so ist doch als weiterer negativer Beweis die Thatsache zu betrachten, dass die ähnlich constituirten Azine wie Phenazin und Naphtophenazin ebenfalls keine Diammoniumbasen bilden, da nach dem Ergebniss vorliegender Arbeit dieselben nicht mehr als ein Molekül Halogenalkyl aufzunehmen vermögen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen während des Winter-Semesters 1891/92 und Sommer-Semesters 1892 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer, Herrrn Prof. Dr. O. Fischer für die mir jederzeit gewährte Belehrung und Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Erlangen.

E. Franck.